

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die wichtigsten bisher bekannten Eigenschaften des Chalkopyrit-Halbleiters CuGaSe_2 , sowohl hinsichtlich der grundlegenden Materialeigenschaften als auch seiner Anwendung als Bauelement.

Die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen Halbleitermaterialien unterscheiden sich von denen eines ungestörten Volumenkristalls. Sie sind abhängig von der Wahl der Herstellungsparameter, wie der Wachstumstemperatur sowie von der Wahl des Substrates. Zunächst werden die Kristall- und die Bandstruktur von CuGaSe_2 -Volumenkristallen vorgestellt. Als zusätzlicher Aspekt, der bei der Untersuchung epitaktischer Schichten hinzukommt, wird dann der Einfluß von Verspannungen diskutiert.

Bei den Bauelementeigenschaften werden schwerpunktmäßig die derzeit besten Solarzellen vorgestellt und bisherige Arbeiten zur Bandanpassung an der Heterogrenzfläche zwischen CuGaSe_2 als Absorber und möglichen Puffermaterialien diskutiert.

2.1 CuGaSe_2 -Heteroepitaxie: Halbleiter unter Verspannung

2.1.1 Kristallstruktur

2.1.1.1 Ideales Kristallgitter

Der Halbleiter CuGaSe_2 gehört zur Gruppe der ternären I-III-VI₂-Verbindungen, die in der tetragonalen Chalkopyritstruktur (Raumgruppe $I\bar{4}2d$) kristallisieren (Abb. 2.1).

Die I-III-VI₂-Verbindungen lassen sich mit Hilfe der Grimm-Sommerfeldschen Regel [10] aus den Gruppe-IV-Element-Halbleitern ableiten. Unter Beibehaltung einer mittleren Valenzelektronenanzahl von vier pro Atom ergibt sich eine Familie aus Halbleitern mit tetraedrischer Koordination; sp^3 -Hybridorbitale bilden die Grundbausteine des kovalenten Anteils der chemischen Bindung in dieser Familie von Halbleitern. (Wegen der vorhandenen Ionizität der Bindungen

werden auch bei diesen nicht rein ionischen Kristallen die Begriffe Kation für die Bindungspartner mit geringerer Elektronegativität Cu und Ga sowie Anion für Se verwendet.) Die isoelektronisch analogen binären Verbindungen der I-III-VI₂-Chalkopyrite sind die II-VI-Halbleiter (Abb. 2.2). CuGaSe_2 und ZnSe bilden in diesem Sinne

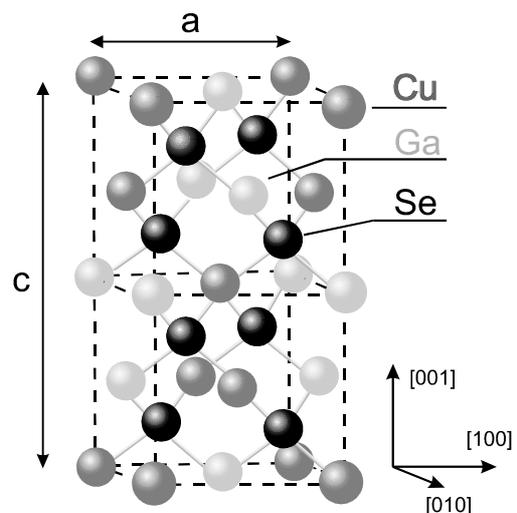


Abb. 2.1: Einheitszelle der tetragonalen Chalkopyritstruktur am Beispiel von CuGaSe_2 .

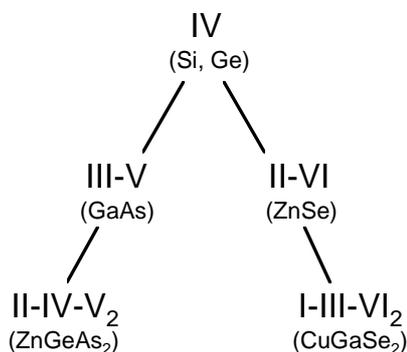


Abb. 2.2: Grimm-Sommerfeldsche Regel. In Klammern sind typische Vertreter der verschiedenen Klassen von Halbleitern angegeben.

ein Paar isoelektronischer Verbindungen.

Es gibt im wesentlichen drei strukturelle Unterschiede zwischen dem Chalkopyrit- und dem Zinkblende-Kristallgitter der binären Analoga. Erstens enthält das Kationenuntergitter der Chalkopyritstruktur zwei Atomsorten A^I und B^{III} . Die Chalkopyritordnung ist dabei durch die Besetzung der (021)-Ebenen ausschließlich durch A^I oder B^{III} gekennzeichnet. Jedes Anion C^{VI} ist von je zwei A^I - und B^{III} -Kationen umgeben, jedes Kation wiederum ist tetraedrisch an vier Anionen gebunden. Gegenüber der Zinkblendestruktur ist die Einheitszelle der Chalkopyrite daher verdoppelt. Aus den verschiedenen Bindungslängen A^I-C^{VI} und $B^{III}-C^{VI}$ resultieren die beiden anderen strukturellen Unterschiede: die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle η und die Verschiebung des Anions u aus seiner Ideallage tetraedrischer Koordination mit

$$\eta = c/2a \quad \text{und} \quad (2.1)$$

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{A-C}^2 - R_{B-C}^2}{a^2}; \quad (2.2)$$

c und a bezeichnen hier die Gitterkonstanten der Einheitszelle (vgl. Abb. 2.1), R_{A-C} , R_{B-C} die beiden Bindungslängen. Im Zinkblende-gitter gilt also $A = B$, $\eta = c/2a = 1$ und $u = 1/4$.

Tab. 2.1 enthält Literaturwerte der strukturellen Parameter von $CuGaSe_2$ -Einkristallen. Die Einheitszelle ist entlang der c -Achse gestaucht ($\eta < 1$), das Se-Atom wird zu den Ga-Atomen hin ausgelenkt ($u > 1/4$) [11-13].

Tab. 2.1: Gitterkonstanten und tetragonale Verzerrung von $CuGaSe_2$ -Einkristallen bei Raumtemperatur.

Ref.	a [nm]	c [nm]	η	u
[12]	0.5614	1.1022	0.9816	0.259
[13]	0.5619	1.1026	0.9810	0.260

2.1.1.2 Heteroepitaktische Schichten

Bei epitaktisch gewachsenen Halbleitern werden Gitterabstände und kristallographische Orientierung stark vom verwendeten Substratmaterial abhängig. In Heterostrukturen, d. h. in Proben mit ungleichen Schicht- und Substratmaterialien, wird durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten eine mechanische Verspannung zwischen Schicht und Substrat verursacht. Die Gitterfehl-anpassung ist dabei wie folgt definiert:

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Schicht}}}{a_{\text{Schicht}}} \quad (2.3)$$

Bezüglich der Wachstumsebene wird im Fall von Gitterfehl-anpassungen $f < 0$ von Druckverspannung (Kompression), für $f > 0$ von Zugverspannung (Tension) gesprochen.

In dieser Arbeit werden Wachstum und Eigenschaften von $CuGaSe_2$ auf $GaAs(001)$ -Substraten untersucht. Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wird, führt diese Wahl des Substrats zu einem $c[001]$ -orientierten Wachstum der Schicht, d. h. die c -Achse der tetragonalen Einheitszelle steht senkrecht auf der Substratebene. Epitaktisches Aufwachsen der Schicht erfordert also in diesem Fall eine Anpassung des Gitterparameters a von $CuGaSe_2$ an die Gitterkonstante des ku-

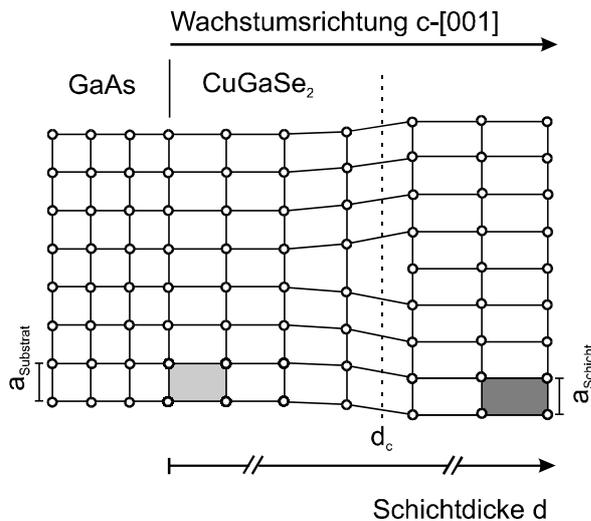


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Wachstums einer $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht mit zunehmender Schichtdicke d (System mit $a_{\text{Substrat}} > a_{\text{Schicht}}$). In Grautönen hervorgehoben eine verspannte (hell) und eine relaxierte Einheitszelle von CuGaSe_2 (dunkel) an der Grenzfläche bzw. für $d > d_c$ an der Oberfläche.

bischen GaAs-Substrats. Dies ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Die Gitterfehlpassung im System $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ beträgt $f = 0.7\%$ (vgl. Tab. 2.2).

An der Grenzfläche zum Substrat wächst das Schichtmaterial zunächst pseudomorph, d. h. mit der Gitterkonstante des Substrats, bis zu einer kritischen Schichtdicke d_c auf. Dabei wird in der Schicht eine mechanische Verspannung induziert. Oberhalb d_c übersteigt die elastische Verspannung die Energie, die notwendig ist, um verspannungsreduzierende Versetzungen auszubilden und die Schicht relaxiert.

Die kritische Schichtdicke d_c ist stark von f

abhängig. Erste Berechnungen zur Verspannung stellte Van der Merwe an [14], die von Matthews und Blakeslee [15] sowie People und Bean [16] erweitert wurden. Insbesondere bei geringen Fehlanpassungen $f < 1\%$ ergeben sich erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Modellen. Ein gemeinsames Ergebnis ist jedoch die Proportionalität zwischen kritischer Schichtdicke und reziproker Gitterfehlpassung

$$d_c \propto |f|^{-1} \quad (2.4)$$

bzw.

$$d_c \cdot |f| = S \quad (2.5)$$

In [17] wird für S ein Wert von 0.8 ± 0.1 nm angegeben, der an verschiedenen III-V-Halbleiter-Heterostrukturen bestimmt wurde. Für das System $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ ergibt sich damit eine Abschätzung für die kritische Schichtdicke von etwa $d_c = 120$ nm.

Unabhängig davon, ob die durch Gitterfehlpassung verursachte Verspannung noch während des Wachstums durch Versetzungsbildung abgebaut wurde, kann die Heterostruktur nach dem Abkühlen von Wachstumstemperatur (typisch 600°C) auf Raumtemperatur erneut elastisch verspannt sein. Der Grund hierfür ist die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat (siehe Tab. 2.2). Mit zunehmender Schichtdicke wird dieser thermische Fehlanpassung der wesentliche Beitrag, der den Verspannungszustand innerhalb des Heterosystems bestimmt.

Die Beschreibung der Verzerrung erfolgt

Tab. 2.2: Gitterparameter (bei Raumtemperatur) und thermische Ausdehnungskoeffizienten von CuGaSe_2 und GaAs.

Halbleiter	Struktur	a [nm]	c [nm]	$\alpha_a [10^{-6} \text{K}^{-1}]$	$\alpha_c [10^{-6} \text{K}^{-1}]$
CuGaSe_2	tetragonal Chalkopyrit	0.5614 [12]	1.1022 [12]	13.1 [18]	5.2 [18]
GaAs	kubisch Zinkblende	0.5653 [19]	$c = a$	6.8 [19]	$\alpha_c = \alpha_a$

durch den Deformationstensor ϵ_{ij} . Für das tetragonale Kristallsystem des Chalkopyritgitters wird dieser wie im kubischen Fall in einem orthonormierten Koordinatensystem mit Basisvektoren entlang [100], [010] und [001] dargestellt. Bei den Chalkopyriten mit [001]-Wachstumsrichtung gilt dann für die biaxiale Verzerrung in der Schichtebene:

$$\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \frac{a_{\parallel} - a}{a}; \quad (2.6)$$

senkrecht zur Schichtebene folgt hieraus eine uniaxiale elastische Antwort des Systems gemäß

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{33} = \frac{c_{\perp} - c}{c} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \epsilon_{\parallel}. \quad (2.7)$$

Die Gitterparameter des Volumenkristalls sind hier mit a und c , die der verspannten Epitaxieschicht mit a_{\parallel} und c_{\perp} bezeichnet. C_{13} und C_{33} sind Elemente des Elastizitätstensors. Der Zusammenhang (2.7) gilt in linearer Näherung (Hooksches Gesetz) und ist für die geringe Gitterfehlpassung im System $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ gut erfüllt.

Für a_{\parallel} gilt nun je nach Relaxationsgrad R (mit $0 \leq R \leq 1$) [20]:

$$a_{\parallel} = a(1 + \delta) \quad (2.8)$$

mit $\delta = R(\alpha_a - \alpha_{\text{sub}})\Delta T + (R - 1)\frac{a - a_{\text{sub}}}{a}$

Hier bezeichnen α_a und α_{sub} die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, ΔT den Temperaturunterschied zwischen Wachstums- und Raum- (bzw. Charakterisierungs-) Temperatur sowie a und a_{sub} die Gitterparameter von Schicht und Substrat. Damit lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. Für $R = 0$ ergibt sich aus Gl. (2.8):

$$a_{\parallel} = a_{\text{Substrat}},$$

d. h. die Epitaxieschicht wächst zunächst mit der Gitterkonstanten des Substrats auf. Dies ist der Grenzfall für vollständig

verspanntes pseudomorphes Wachstum für Schichtdicken $d < d_c$.

2. Im Fall $R = 1$ folgt

$$a_{\parallel} = a(1 + (\alpha_a - \alpha_{\text{sub}})\Delta T). \quad (2.9)$$

Die Änderung der Gitterkonstanten in der Schichtebene ist hier durch die thermische Fehlanpassung gegeben. Für Schichtdicken $d > d_c$ wird dabei angenommen, daß die durch Gitterfehlpassung induzierte Verspannung schon während des Wachstums vollständig durch Versetzungen relaxiert ist [21]. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur (oder auch bis zur Charakterisierungstemperatur) führt jedoch die thermische Fehlanpassung zu einer Verspannung der Epitaxieschicht.

ϵ_{\parallel} und ϵ_{\perp} ergeben sich dann für beide Fälle aus den Gleichungen (2.6) und (2.7).

Sowohl für den Grenzfall pseudomorphes Wachstum als auch für den Beitrag thermischer Verspannung gilt im Materialsystem $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ $a_{\parallel} > a$. Unabhängig von der Schichtdicke ist daher eine biaxiale tensile Verspannung in der Schichtebene zu erwarten. Diese hat eine uniaxiale Kompression der c -Achse ($c_{\perp} < c$) zur Folge (Vgl. hierzu Kapitel 5.1).

2.1.2 Bandstruktur

2.1.2.1 Unverspannter Kristall

Sowohl die kubischen Diamant- und Zinkblendekristallgitter als auch die tetragonale Chalkopyritstruktur enthalten als Grundbausteine der chemischen Bindung sp^3 -Hybridorbitale. Im vorangegangenen Unterkapitel wurden drei nicht-kubische strukturelle Effekte beschrieben: die Verdopplung der Elementarzelle, die tetragonale Verzerrung und die Anionenauslenkung. Deren Einflüsse auf die Valenzbandstruktur von I-III-VI₂-Halbleitern lassen sich vom Fall der Zinkblendestruktur ausgehend in einem quasi-kubischen Modell ableiten [22]. Abb. 2.4

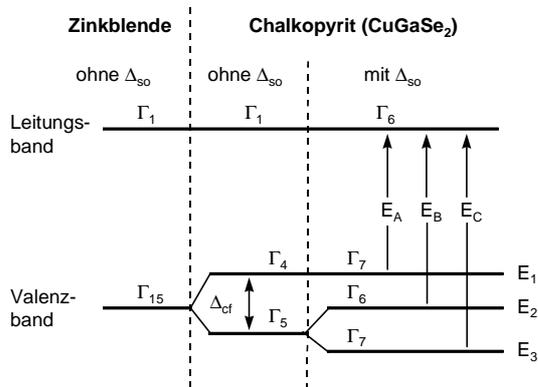


Abb. 2.4: Schematisches Bänderdiagramm für CuGaSe_2 am Γ -Punkt.

zeigt in einem Bänderschema den Übergang von der Zinkblende- zur Chalkopyritstruktur am Γ -Punkt. Ohne Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich zunächst im Zinkblendefall ein s-artiges Leitungsband sowie ein dreifach entartetes p-artiges Valenzband [23]. Im Chalkopyrit führen sowohl das tetragonale Kristallfeld als auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer Aufhebung der Entartung im Valenzband. Die Energieaufspaltung der drei resultierenden Valenzbänder berechnet sich im quasi-kubischen Modell nach Hopfield [22] gemäß:

$$E_{1,3} = E_2 - \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{so} \Delta_{cf} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

mit den Parametern Δ_{so} und Δ_{cf} für Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeldaufspaltung.

Neben der fundamentalen Bandlücke ergeben sich hieraus zwei weitere Übergänge zwischen Leitungsband und Valenzband, die im allgemeinen in der Reihenfolge steigender Energie mit E_A, E_B und E_C gekennzeichnet werden. In Tab. 2.3 sind experimentell ermittelte Werte für die drei Übergangenergien in CuGaSe_2 -Einkristallen mit den daraus resultierenden Parametern Δ_{so} und Δ_{cf} zusammengefaßt.

Im Vergleich zu ZnSe zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Bandlücken und Spin-Bahn-Parameter von $E_g^{\text{ZnSe}} - E_g^{\text{CuGaSe}_2} = 1.0 \text{ eV}$ und $\Delta_{so}^{\text{ZnSe}} - \Delta_{so}^{\text{CuGaSe}_2} = 0.2 \text{ eV}$ [25]. Diese im Rahmen des quasi-kubischen Modells nicht erkläraren großen Energieunterschiede von E_g und Δ_{so} wurden von Shay und Kasper an verschiedenen Paaren ternärer $A^I\text{-B}^{III}\text{-C}_2^{\text{VI}}$ - und binärer $A^I\text{-B}^{\text{VI}}$ -Verbindungen untersucht und auf den Einfluß der Edelmetall A^I -d-Elektronen auf die Valenzbandstruktur zurückgeführt [24]. Es zeigt sich ein systematischer Zusammenhang zwischen den beobachteten Energieunterschieden und der energetischen Lage der d- und p-Zustände sowie der hieraus resultierenden p-d-Hybridisierung im Valenzband. Weiterführende Bandstrukturechnungen von Jaffe und Zunger [27] erklären die Absenkung der Bandlücke in ternären I-III-VI₂-Halbleitern gegenüber ihren binären II-VI-Analoga über zwei unabhängige Effekte – einem chemischen ΔE_g^{chem} und einem strukturellen ΔE_g^s . ΔE_g^{chem} berücksichtigt dabei die p-d-Hybridisierung, während ΔE_g^s mit der Auslenkung des Anions aus seiner Idealposition $u \neq 1/4$ (Gl. (2.2)) verknüpft ist. Den prozentualen

Tab. 2.3: Experimentell bestimmte Energien der A-, B- und C-Übergänge von CuGaSe_2 am Γ -Punkt mit den resultierenden Parametern Δ_{so} und Δ_{cf} für Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeldaufspaltung.

T [K]	E_A [eV]	E_B [eV]	E_C [eV]	Δ_{so} [eV]	Δ_{cf} [eV]	Ref.
300	1.68	1.75	1.96	0.23	-0.09	[24]
77	1.729	1.813	2.016	0.23	-0.11	[25]
77	1.721	1.806	2.012	0.23	-0.11	[26]

Anteil der Cu-d-Elektronen an der Gesamtzustandsdichte der Valenzbandkante von CuGaSe₂ geben Jaffe und Zunger mit 25 % an.

2.1.2.2 Einfluß von Verspannung

Durch die in Abschnitt 2.1.1.2 beschriebenen Verspannungen ändern sich die energetischen Lagen von Leitungsband- und Valenzbändern. Um den Einfluß von biaxialer Zugverspannung auf die Energielage der exzitonischen Lumineszenz im System CuGaSe₂/GaAs(001) zu verstehen, sollen im folgenden Vorzeichen und Größenordnung der erwarteten Änderung der Energielücke am Γ -Punkt betrachtet werden.

Mit Hilfe ihrer „Model-Solid“-Theorie machen Van de Walle und Martin [28,29] explizite Aussagen über die verspannungsinduzierte Energieverschiebung von Lei-

tungs- und Valenzbändern in Halbleiterkristallen. Von Krijn [30] wurden diese für den Fall von III-V-Halbleitern mit Verspannungen in [001]- und [111]-Richtung zusammengefaßt. Die Energieverschiebungen werden durch Deformationspotentiale beschrieben, die wie die Verspannung selbst in hydrostatische Anteile und Scherspannungsanteile zerlegt werden. Einige der wesentlichen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Verglichen mit der Valenzbandstruktur eines unverspannten Zinkblendekristallgitters ergibt sich unabhängig von der Verspannungsrichtung (Zug- ($f > 0$) oder Druckverspannung ($f < 0$)) aufgrund der Verformung der Elementarzelle und der infolgedessen gestörten Symmetrie, eine Aufhebung der Schwerloch-Leichtloch-Entartung am Γ -Punkt. Im Falle der Zugverspannung wird die Valenzbandkante leichtlochartig, bei Druckverspannung schwerlochartig. Zugverspannung führt außerdem zu einer Verringerung der Bandlückenenergie.

Entsprechende Berechnungen für Chalkopyrithalbleiter erfordern als wesentlichen neuen Gesichtspunkt die Berücksichtigung der p-d-Hybridisierung. Shirakata et al. [31,32] haben diese im Rahmen einer semiempirischen Tight-Binding-Methode in Bandstrukturberechnungen für I-III-VI₂-Halbleiter miteinbezogen. Dieser Zugang wurde gewählt, da über die Beschreibung der Kristallwellenfunktionen mittels linearer Kombination atomarer Wellenfunktionen (engl.: linear combination of atomic orbitals, LCAO-Ansatz) die p-d-Hybridisierung einfach eingeführt werden kann.

Die in Abb. 2.5 dargestellten Energien für Leitungs- und Valenzband als Funktion biaxialer Verspannung am Γ -Punkt wurden von Shirakata für CuGaSe₂ unter Berücksichtigung der Hybridisierung zwischen Se-4p- und Cu-3d-Zuständen und der Spin-Bahn-Wechselwirkung durchgeführt. Es

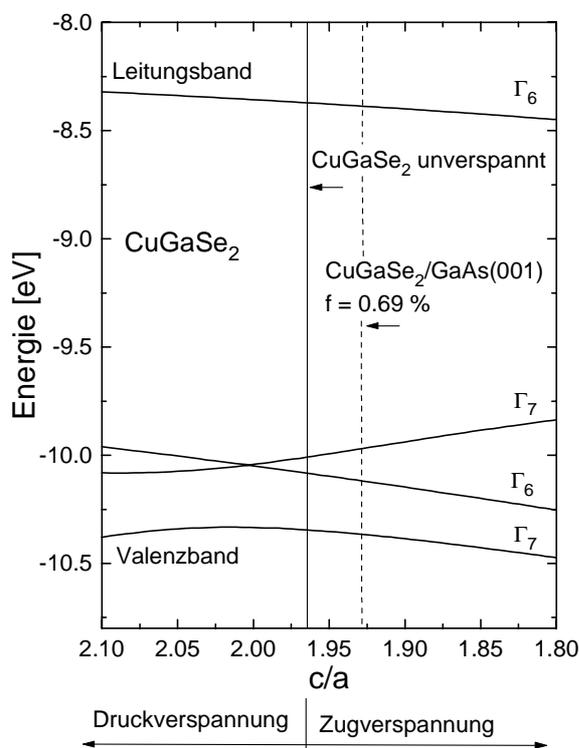


Abb. 2.5: Berechnete Energien von Leitungs- und Valenzbändern von CuGaSe₂ als Funktion biaxialer Verspannung nach Shirakata et al. [31,32].

zeigt sich eine Übereinstimmung mit dem Verhalten, welches für den Fall der Kristalle mit Zinkblendestruktur erwartet wird. Zugverspannung führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke. Die Entartung der Valenzbänder ist bereits im unverspannten Fall durch die tetragonale Kristallstruktur vollständig aufgehoben (vgl. Abschnitt 2.1.2.1). Als Größenordnung der verspannungsinduzierten Änderung der Bandlücke bei Fehlanspannungen von etwa 1 % werden Energien von einigen 10 meV erwartet.

2.2 Materialeigenschaften von CuGaSe_2

2.2.1 Phasenverhalten

Die Präparation eines Verbindungshalbleiters erfordert im ersten Schritt der Materialentwicklung eine Annäherung an die ideale Komposition, in dem die Zusammensetzung in einem weiten Bereich variiert wird. Hierzu enthalten Phasendiagramme Informationen über die Existenzbereiche einzelner Phasen. Diese gelten streng nur für Gleichgewichtssysteme, können jedoch auch für Präparationsmethoden, die fern vom thermodynamischen Gleichgewicht arbeiten, wichtige Anhaltspunkte geben. So verlaufen auch bei Nichtgleichgewichtsprozessen, wie der MOVPE, einzelne Prozeßschritte – so z. B. der Kristallaufbau an der Grenzfläche zwischen Gasphase und Festkörper im massentransport-begrenzten Bereich [34] – nahe am Gleichgewicht, so daß thermodynamische Betrachtungen Aussagen über Richtung und Begrenzung von Prozessen zulassen.

Abb. 2.6 zeigt das Phasendiagramm des Systems Cu-Ga-Se nach Mikkelsen [33] entlang des pseudobinären Schnitts $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_x$ mit $0 \leq x \leq 1$. Die Existenzbereiche von CuGaSe_2 (Ch (ss) = Chalkopyritstruktur, solid state, Abb. 2.6) und weiterer Phasen sind in Abhängigkeit von

der Temperatur aufgetragen. Bei 800 °C erstreckt sich die Phasenbreite des Chalkopyrits von $x \approx 0.50$ bis $x \approx 0.58$ (Abb. 2.6: Ch(ss)).

An den Existenzbereich der Chalkopyritphase schließen sich gemischtphasige Gebiete $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuGaSe}_2$ und $\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{CuGaSe}_2$

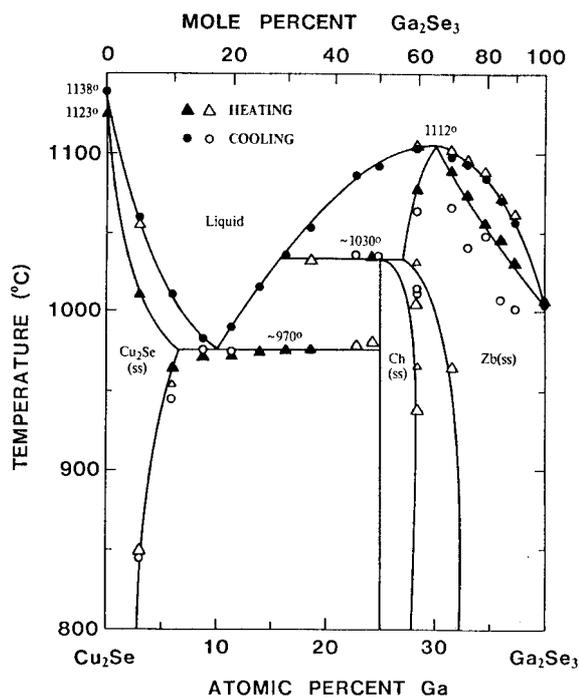


Abb. 2.6: Cu-Ga-Se-Phasendiagramm: Pseudobinärer Schnitt zwischen Cu_2Se und Ga_2Se_3 nach Mikkelsen [33].

an. Schon bei geringstem Kupferüberschuß beginnt das Gebiet der Phasenkoexistenz zwischen der Chalkopyritphase und der binären Cu_2Se -Verbindung. Variationen der Wachstumsbedingungen im Kupferüberschuß sollten daher nur den Anteil des Cu_2Se verändern, die CuGaSe_2 -Phase jedoch weitgehend unverändert lassen. Auf der Ga-reichen Seite wird dagegen zunächst bei geringem Ga_2Se_3 -Überschuß nur die Chalkopyritphase gefunden.

Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung an polykristallinen Dünnschichten unterschiedlicher Zusammensetzung bestätigen dieses Phasenverhalten im Cu-Ga-Se-

System [35]. Die Konzentration von Fremdphasen bei Ga-reichen Schichten (untersucht wurden in der zitierten Arbeit Kompositionen im Bereich bis etwa $Ga/(Cu+Ga) = 0.55$) lag unter der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie, während im gesamten Kompositionsbereich die für die Chalkopyritstruktur typischen Reflexe beobachtet wurden. Wie bei anderen I-III-VI₂-Verbindungen zeigt sich somit eine hohe Toleranz der Chalkopyritstruktur gegenüber Stöchiometrieabweichungen im Bereich einiger at.% [36].

Zur Untersuchung kompositionsabhängiger Photolumineszenz-Eigenschaften wurden in dieser Arbeit Schichten in einem Kompositionsbereich von etwa $0.5 < Cu/Ga < 1.4$ mittels MOVPE hergestellt. Als Bezeichnung für die ternäre Verbindung mit variabler Schichtzusammensetzung wurde $Cu_xGa_ySe_2$ verwendet ($0.5 < x, y < 1.5$). Schichten mit geringen Stöchiometrieabweichungen von ± 1 at.% werden als quasi-stöchiometrische $CuGaSe_2$ -Schichten bezeichnet.

2.2.2 Eigendefekte und elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von $CuGaSe_2$ werden wesentlich durch Eigendefekte bestimmt. Wie in Kapitel 2.2.1 anhand des Phasendiagrammes gezeigt wurde, zeigen Chalkopyritverbindungen eine hohe strukturelle Toleranz gegenüber Änderungen der

Komposition, d. h. trotz großer Abweichungen von der idealen Zusammensetzung bleibt die Chalkopyritstruktur stabil. Die Tatsache, daß bereits Stöchiometrieabweichungen von weniger als 0.1 at.% Defektdichten in der Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} zur Folge haben, unterstreicht einerseits die Rolle intrinsischer Defekte für die elektrischen Eigenschaften sowie andererseits die Notwendigkeit einer exakten Kontrolle der Komposition beim Wachstum des Halbleiterkristalls. Gegenüber den Elementhalbleitern Si und Ge sowie den meisten III-V-Verbindungen, die sich im allgemeinen gezielt mit flachen Störstellen dotieren lassen, spielen bei II-VI- und I-III-VI₂-Halbleitern die Eigendefekte eine entscheidende Rolle für die Dotierbarkeit dieser Materialien. In beiden Halbleiterklassen gibt es Verbindungen, die nur schwer sowohl p- als auch n-leitend herstellbar sind und eine ausgeprägte Tendenz zur Selbstkompensation zeigen. Eine mögliche Fremddotierung von ternären Chalkopyriten erfordert daher zunächst die Kenntnis der intrinsischen Dotiermechanismen sowie als Voraussetzung hierfür eine kontrollierte und reproduzierbare Einstellung der Komposition.

In Chalkopyrithalbleitern sind insgesamt 12 intrinsische Punktdefekte möglich: 3 Leerstellen (engl.: vacancies), 3 Atome auf Zwischengitterplätzen (interstitials) und 6 Fehlbesetzungen (antisites). Tab. 2.4 enthält die übliche Bezeichnungsweise der verschiedenen Defekte und gibt ihren im ionischen

Tab. 2.4: Zwölf intrinsische Punktdefekte in $A^I B^{III} C_2^{VI}$ -Verbindungshalbleitern, elektrischer Charakter im ionischen Modell und Bildungsenthalpien nach Neumann [37,38].

Punktdefekt	Leerstellen			Zwischengitterplätze			Fehlbesetzungen					
	V_A	V_B	V_C	A_i	B_i	C_i	A_B	B_A	A_C	C_A	B_C	C_B
Nomenklatur	V_A	V_B	V_C	A_i	B_i	C_i	A_B	B_A	A_C	C_A	B_C	C_B
elektrischer Charakter	A	A	D	D	D	A	A	D	A	D	A	D
Bildungsenthalpie	V_{Cu}	V_{Ga}	V_{Se}	Cu_i	Ga_i	Se_i	Cu_{Ga}	Ga_{Cu}	Cu_{Se}	Se_{Cu}	Ga_{Se}	Se_{Ga}
ΔH_f [eV] ($CuGaSe_2$)	2.7	2.5	2.6	4.6	9.9	23.7	2.1	2.3	7.4	8.1	3.7	3.4

Modell erwarteten elektrischen Charakter an (A = Akzeptor, D = Donator). Dabei steht „ V_A “ für eine Leerstelle des Atom A, „ A_B “ für eine Fehlbesetzung des Gitterplatzes B durch das Atom A und „ A_i “ für ein Atom A auf einem Zwischengitterplatz.

Zusätzlich sind die von Neumann berechneten Bildungsenthalpien für CuGaSe_2 angegeben [37,38]. Als allgemeiner Trend zeigt sich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung der verschiedenen Leerstellen und der Fehlbesetzungen zwischen Metallatomen. Atome auf Zwischengitterplätzen und Fehlbesetzungen unter Beteiligung der Chalkogen-Atome sind weniger wahrscheinlich.

In der Literatur wurde bisher für CuGaSe_2 ausschließlich von p-Leitung berichtet, die meist auf Cu-Leerstellen (V_{Cu}) als dominierendem Akzeptor zurückgeführt wird [24,39,40]. Die gemessenen elektrischen Eigenschaften sind sehr empfindlich von Herstellungsparametern und deren Einfluß auf die Komposition abhängig. Einkristalle, die durch Zonenschmelzverfahren hergestellt wurden, zeigen meist einen höheren spezifischen Widerstand und geringere Nettoladungsträgerkonzentrationen ($\rho = 10 - 10^5 \Omega\text{cm}$, $p = 10^{14} - 10^{16} \text{cm}^{-3}$ [41]) als Einkristalle aus Züchtungen mittels Gasphasentransport ($\rho = 0.02 - 10 \Omega\text{cm}$, $p = 10^{16} - 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ [42-44]). Für polykristalline Dünnschichten wurde über Nettoladungsträgerkonzentrationen bis $p = 1.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ berichtet [45].

Thermische Nachbehandlung von I-III-VI₂-Halbleitern, z. B. durch Ausheizen in Atmosphären mit Chalkogen-Überschuß oder -Mangel, wirkt sich ebenfalls deutlich auf die elektrischen Eigenschaften aus. Im Falle des CuInSe_2 kann dadurch sogar eine Inversion des Leitungstyps erreicht werden. So zeigten CuInSe_2 -Einkristalle, die in Se-Überschuß ausgeheizt wurden, Nettoladungsträgerkon-

zentrationen von $p = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, nach Ausheizen unter Se-Mangel n-Leitung mit $n = 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [46]. CuGaSe_2 zeigt diese Typinversion nicht. Die unter geringem Se-Partialdruck ausgeheizten Proben zeigen meist sehr hohe spezifische Widerstände und sind kompensiert. Auch durch extrinsische Dotierung konnte lange Zeit keine n-Leitung erreicht werden [47]. Das erste Beispiel für n-Leitung in CuGaSe_2 stammt aus einer noch unveröffentlichten Arbeit von Schön et al. [48]. Dabei wurden CuGaSe_2 -Einkristalle durch Implantation von Germanium fremdotiert. Nach darauffolgendem Ausheilen der Proben in Zn-Atmosphäre konnte n-Leitung mit Nettoladungsträgerkonzentrationen bis $n = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ nachgewiesen werden.

Die experimentellen Daten zu elektrischen Eigenschaften und Aktivierungsenergien der Defektniveaus ergeben bisher kein schlüssiges Bild der beteiligten Akzeptoren und Donatoren und ihrer Zuordnung zu verschiedenen Punktdefekten. Rechnungen von Zunger et al. [36] weisen darauf hin, daß für das Verständnis des elektrischen Verhaltens von Chalkopyriten neben den Punktdefekten auch Defektkomplexe zu berücksichtigen sind. Insbesondere der Komplex $(2V_A + B_A)$ zeigt sehr niedrige Bildungsenthalpien. Darüberhinaus ist zu beachten, daß die Bildungsenthalpien abhängig von der Lage des Fermi-niveaus sind [49].

Diese theoretischen Aspekte müssen in die Interpretation experimenteller Daten einfließen (vgl. Abschnitt 6.4.3 und 6.5.3). Außerdem wird aus dieser Übersicht bisher erfaßter Arbeiten zu den elektrischen Eigenschaften von CuGaSe_2 deutlich, daß eine exakte Kontrolle der Zusammensetzung bei der Probenherstellung die Voraussetzung für eine systematische Untersuchung der elektrischen Eigenschaften ist. Die Grundlage hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Herstellung von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Epitaxieschichten mittels MOVPE geschaffen.

2.2.3 Eigendefekte und Photolumineszenz

Die meisten der bisher veröffentlichten Arbeiten zu Photolumineszenzuntersuchungen von CuGaSe_2 wurden an Einkristallen durchgeführt (z. B.: [50-53]). Die ersten Veröffentlichungen von Tanaka et al. [54] und Vecchi et al. [55] entstanden Ende der Siebziger Jahre. Angeregt durch die Fortschritte im Bereich der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CuInSe_2 folgten später einige Arbeiten zur PL polykristalliner Dünnschichten [56-58]. In den Neunzigern schließlich wurde über erste PL-Untersuchungen an CuGaSe_2 -Epitaxieschichten berichtet [59-61].

Tab. 2.5 zeigt eine Zusammenstellung der aus PL-Untersuchungen an CuGaSe_2 -Einkristallen ermittelten Defektniveaus. Neben den Ionisierungsenergien sind in Klammern die defektchemischen Zuordnungen zu intrinsischen Punktdefekten der verschiedenen Autoren angegeben. Grundlage für die Interpretation der Natur der Defekte bildeten teils Untersuchungen zur thermischen Nachbehandlung der Kristalle in verschiedenen Atmosphären, teils Analogien zu anderen I-III-VI₂-Verbindungen (insbesondere CuInSe_2) oder Hinweise aus theoretischen Modellen zu den Bildungsenthalpien der verschiedenen Punktdefekte.

Als häufigster Akzeptor wird ein Defektniveau mit 40 - 50 meV Ionisierungsenergie gefunden. Die meistgenannte Zuordnung sind Cu-Leerstellen – in Übereinstimmung mit der aus elektrischen Messungen vermuteten Korrelation zwischen der p-Leitung und V_{Cu} . Auch über Donatoren wird berichtet. Auf der Grundlage von Ausheiz-Experimenten in Se-Überschuß und in Vakuum wurde in verschiedenen Arbeiten ein Donator 80 meV unterhalb der Leitungsbandkante mit Se-Fehlstellen in Verbindung gebracht (z. B. [50]). Flache Donatoren wurden nur vereinzelt in mittels Gas-

Tab. 2.5: Literaturwerte für die Ionisierungsenergien von Donatoren und Akzeptoren in [meV] aus PL-Untersuchungen an CuGaSe_2 -Einkristallen. Die von den Autoren angegebenen defektchemischen Zuordnungen sind in Klammern aufgeführt.

Donatoren	Akzeptoren	Ref.
	40 (-)	[55]
80 (V_{Se})	40 (V_{Cu})	[50]
	50 (Se_i) 500 (-)	[51]
80 (V_{Se}) 110 (-)	50 (V_{Cu})	[52,62]
17 (-)	37 (-)	[44]
	40 (Se_i)	[43]
80 (V_{Se}) 110 (V_{Se}) 120 (Ga_i) 15 (Ga_{Cu})	50 (V_{Cu}) 15 (V_{Ga}) 85 (Se_i)	[40,53]

phasentransport gewachsenen CuGaSe_2 -Einkristallen gefunden.

Von einigen Autoren wurden aus Untersuchungen der bandkantennahen Lumineszenz Angaben zur Bindungsenergie des freien Exzitons in CuGaSe_2 gemacht. Die Werte zeigen relativ große Schwankungen und liegen im Bereich zwischen 4 meV [44] und 16 meV [63]. Über gebundene Exziton-zustände wurde bisher nur in einer Arbeit berichtet, in der mittels Molekularstrahl-epitaxie (MBE) gewachsene Epitaxieschichten untersucht wurden. Der Exziton-Komplex wurde als Schulter etwa 3.3 meV unterhalb der Linienlage des freien Exzitons beobachtet [60]. In allen anderen Arbeiten waren die Linienbreiten der bandkantennahen Emissionen mit 10-20 meV deutlich zu hoch, um die exzitonischen Strukturen besser aufzulösen. Aufgrund der Tatsache, daß nahezu alle der bisher untersuchten CuGaSe_2 -Proben von Übergängen mit Störstellenbeteiligung dominiert waren, ist die

Bildung gebundener Exziton-Komplexe sehr wahrscheinlich.

Systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der optischen Übergänge in CuGaSe_2 von der chemischen Zusammensetzung lagen bisher noch nicht vor. Mittels MOVPE wurden daher im Rahmen dieser Arbeit $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Epitaxieschichten hergestellt, die eine Untersuchung der Änderungen im Emissionsverhalten von Cu-reichen zu Ga-reichen Kompositionen erlaubten. Da die jeweiligen Bandkanten die Bezugsniveaus für Donator- und Akzeptorzustände darstellen, bildete die Untersuchung der bandkantennahen Lumineszenz einen weiteren Schwerpunkt. Dieser Aspekt führte durch den Vergleich mit Einkristallen zu Informationen über den Einfluß von Verspannungen auf die Bandlücke von CuGaSe_2 . Außerdem konnten gebundene Exzitonen getrennt von der Lumineszenz aus dem Zerfall freier Exzitonen aufgelöst werden. Die Ergebnisse aus diesen Photolumineszenz-Untersuchungen werden in Kapitel 6 dargestellt.

2.2.4 Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie

Halbleiter zeigen im allgemeinen eine Verringerung der Bandlückenenergie mit steigender Temperatur. Für Temperaturen oberhalb 100 K bis zur Raumtemperatur folgt die Bandlücke einem näherungsweise linearem Abfall, aus dem sich negative Temperaturkoeffizienten dE_g/dT bestimmen lassen.

Für CuGaSe_2 wurde von Neumann et al. [67] aus Absorptionmessungen ein Wert von $-2.1 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ für dE_g/dT bestimmt. Temperaturkoeffizienten dieser Größenordnung können aus der störungstheoretischen Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung abgeschätzt werden [23] und sind

typisch für verschiedene Element- und Verbindungshalbleiter (Tab. 2.6). Ein zweiter Beitrag zur Verringerung der Bandlückenenergie mit steigender Temperatur rührt im allgemeinen von der thermischen Ausdehnung des Gitters her [23,68].

Tab. 2.6: Temperaturkoeffizienten der Bandlückenenergie für verschiedene Halbleiter [64-66].

Halbleiter	Si	GaAs	ZnSe	CuInSe ₂
dE_g/dT [10^{-4} eVK^{-1}]	-2.8	-3.9	-4.5	-1.4

In der Literatur gibt es für CuGaSe_2 und einige andere I-III-VI₂-Verbindungen Berichte über eine Anomalie im Temperaturverhalten der Bandlücke (Tab. 2.7). Ausgehend von tiefen Temperaturen führte ein Temperaturanstieg zunächst zu einer Zunahme der Bandlückenenergie. Mit T_{max} ist in Tab. 2.7 die Temperatur bezeichnet, bei der die maximale Bandlückenenergie erreicht wurde; ΔE_g gibt den Energieanstieg an, der zwischen der tiefsten Meßtemperatur und T_{max} beobachtet wurde.

In den zitierten Arbeiten wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden eingesetzt, wie Photo- und Kathodolumineszenz, Absorptions- und Reflexionsmessungen. Gemeinsames Ziel war jeweils die Spektroskopie des freien Exzitons als Funktion der Temperatur, um daraus unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Exzitonbindungsenergie auf das Temperaturverhalten der Bandlücke zu schließen. Im Falle der Absorptionmessungen erfolgte die Bestimmung der Bandlücke in Abhängigkeit von der Temperatur durch Extrapolation.

Tab. 2.7: Anomalie im Temperaturverhalten der Bandlücke bei verschiedenen I-III-VI₂-Verbindungen für $T < T_{\max}$. ΔE_g : Anstieg der Bandlückenenergie von der tiefsten Meßtemperatur bis T_{\max} (Temperatur, bei der die größte Bandlückenenergie gemessen wurde). Eingesetzte Methoden: Photo- und Kathodolumineszenz (PL, KL), Reflexions- und Absorptionsmessungen (R, α).

I-III-VI ₂	Methode	T _{max} [K]	ΔE_g [meV]	Lit.
AgGaS ₂	R, PL, α	80	5	[69]
AgGaSe ₂	R, KL	100	6	[70]
AgGaTe ₂	R, KL	100	1	[70]
CuInS ₂	PL	80	2	[71]
CuGaSe ₂	α	50	4	[72]
CuInSe ₂	PL	102	2	[73]
AgInSe ₂	PL	150	10	[74]

Bei der Suche nach möglichen Ursachen für eine Anomalie in $E_g(T)$ wird in der Literatur meist davon ausgegangen, daß der aus der Elektron-Phonon-Wechselwirkung resultierende Beitrag zum Temperaturverhalten der Bandlücke im allgemeinen ein negatives Vorzeichen trägt [23,69]. Somit sollte für die beobachtete Bandlückenzunahme mit steigender Temperatur (für $T < T_{\max}$) nur der Volumeneffekt bei der thermischen Ausdehnung des Gitters in Frage kommen. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2.1 diskutiert wurde, führt in I-III-VI₂-Verbindungen der Beitrag der Edelmetall-d-Elektronen zum Valenzband zu einer deutlichen Verringerung der Bandlücke gegenüber den binären Analoga. Die Hybridisierung zwischen p- und d-Zuständen im Valenzband sollte eine empfindliche Funktion der Temperatur sein, da diese durch den Überlapp der

entsprechenden Wellenfunktionen gegeben ist. Daher wurde die Beobachtung der $E_g(T)$ -Anomalie von Yu et al. [69] wie folgt interpretiert:

Die thermische Ausdehnung des Kristalls bewirkt durch die Vergrößerung der Gitterabstände eine Abnahme des Beitrags der Edelmetall-d-Elektronen am Valenzband, also eine Abnahme der p-d-Hybridisierung. Folglich sollte die Bandlücke ansteigen. Für Temperaturen $T < T_{\max}$ dominiert dieser Volumeneffekt das Temperaturverhalten der Bandlücke bis schließlich für $T > T_{\max}$ dieser Mechanismus durch den Beitrag der Elektron-Phonon-Wechselwirkung überkompensiert wird und im Experiment der negative Temperaturkoeffizient dE_g/dT beobachtet wird.

In Kapitel 6.3 wird über im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen von CuGaSe₂-Volumenkristallen und -Epitaxialschichten mittels temperaturabhängiger Photolumineszenz berichtet, die zum Ziel hatten, das Phänomen der $E_g(T)$ -Anomalie für den Fall des Halbleiters CuGaSe₂ zu überprüfen.

2.3 Bauelementeigenschaften

Abb. 2.7 zeigt den schematischen Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle im Querschnitt. Als Substrat wird Glas mit einer etwa 1 μm dicken Molybdän-Schicht als metallischer Rückkontakt verwendet. Es folgt eine 1-2 μm dicke durch intrinsische Defekte p-leitende $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Absorberschicht, eine CdS-Pufferschicht ($E_g = 2.4 \text{ eV}$) sowie mit Gallium oder Aluminium hochdotiertes n^+ -ZnO ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) als transparente Fensterschicht. Die Frontkontakte bestehen aus Nickel und Aluminium.

Die bisher höchsten Wirkungsgrade wurden für Heterosolarzellen mit CdS-Pufferschicht erreicht, so auch im Falle der Heterodioden auf der Basis von CuGaSe_2 (Abschnitt 2.3.1). Mit steigender Bandlücke des Absorbermaterials durch Erhöhung des Ga- und/oder S-Gehalts (Abb. 2.8) werden jedoch Wirkungsgradverluste beobachtet, die unter anderem auf eine verminderte Tauglichkeit der CdS-Pufferschicht für Zellen mit Absorbern hoher Bandlücke ($E_g > 1.3 \text{ eV}$) schließen lassen [5]. Hierbei wird als Ursache die veränderte Bandanpassung zwischen Absorber und Pufferschicht diskutiert; dieser Zusammenhang wird im folgenden Abschnitt 2.3.1 erläutert. Wegen der grundlegenden Bedeutung der Banddiskontinuitäten für den Ladungsträgertransport in der Solarzelle sind bereits einige Arbeiten zu II-VI/I-III-VI₂-Heteroübergängen entstanden, die in Abschnitt 2.3.2 zusammengefaßt werden.

Was die Grundlagen bezüglich: a) der Funktionsweise von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Dünnschichtsolarzellen [7,75], b) tiefergehender Betrachtungen zu Ladungsträgertransport [76], c) Verlustmechanismen [77-79] d) Grenzflächeneigenschaften [80] oder e) der Rolle von Natrium und Sauerstoff [81] betrifft, sei auf die angegebene Literatur verwiesen. Die Zitate beziehen sich meist auf

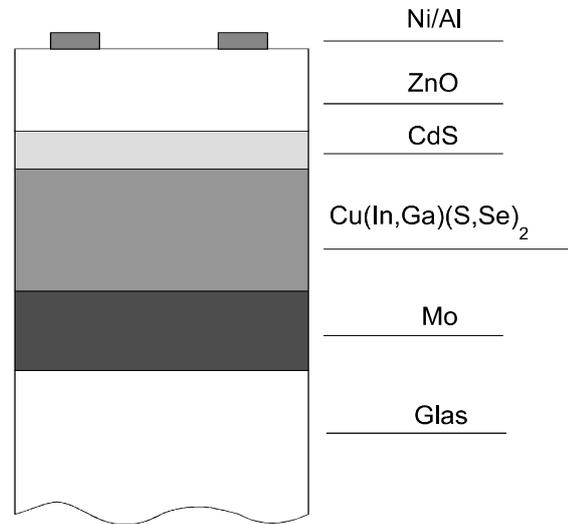


Abb. 2.7: Schema des Schichtaufbaus einer typischen Dünnschichtsolarzelle auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

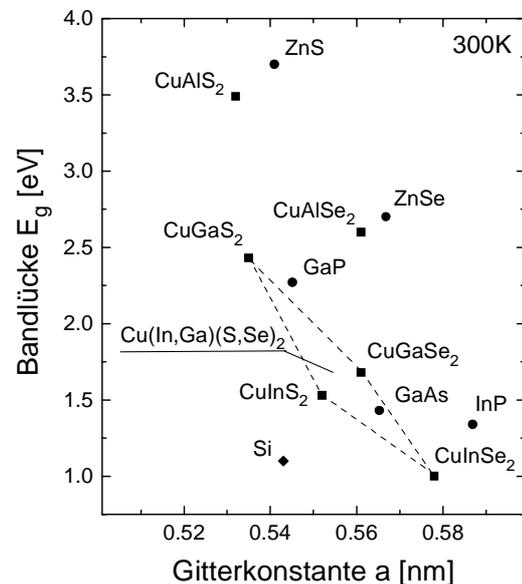


Abb. 2.8: Bandlücken und Gitterkonstanten verschiedener Halbleiter mit Diamant- (◆), Zinkblende- (●) und Chalkopyrit-Struktur (■): Durch die Erhöhung des Ga- und/oder S-Gehalts steigt die Bandlücke in pentanären Materialsystem $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

Untersuchungen an Bauteilen auf der Basis von CuInSe_2 , da hier der überwiegende Schwerpunkt der bisherigen Forschungsaktivitäten lag.

2.3.1 Heterosolarzellen auf der Basis von CuGaSe_2

In Tab. 2.8 sind die unter Standardbeleuchtung (100 mW/cm^2 , AM 1.5) ermittelten Kenngrößen der bislang besten CuGaSe_2 -Solarzellen angegeben. Es handelt sich hierbei um eine monokristalline und eine polykristalline Heterosolarzelle. Erstere wurde auf einem Einkristall aufgebaut, der mittels chemischem Gasphasentransport hergestellt wurde [9]. Als Transportgas kam Jod zum Einsatz. Der Absorber für die polykristalline Dünnschicht solarzelle wurde in einem zweistufigen Prozeß durch Koverdampfen der Elemente abgeschieden [8]. Dabei wird zunächst zu Beginn in Cu-Überschuß abgeschieden, das Wachstum jedoch in Ga-reicher Atmosphäre abgeschlossen, um eine Cu_xSe -Segregation an der Oberfläche zu vermeiden. Als Substrat diente natriumhaltiges Glas mit einer Molybdän-Beschichtung als Rückkontakt. Beide Solarzellen wurden mit CdS/ZnO als Fenstermaterial versehen.

Verglichen mit der Bandlückenenergie des Absorbers von 1.68 eV ist die erreichte Leerlaufspannung für beide Zellen zu gering. Dies wird bei einem Vergleich der PV-Parameter von Dünnschicht solarzellen im gesamten pentanären Materialsystem Cu(In,Ga)(S,Se)_2 besonders deutlich [5]: Wird – ausgehend von CuInSe_2 ($E_g = 1.04 \text{ eV}$) – der Ga-Gehalt im Absorber erhöht, so steigt die erreichte Leerlaufspannung zunächst proportional zur Bandlücke des Absorbers an. Aus der Auftragung der Leerlaufspannung V_{OC} über der Bandlücke E_g ergibt sich ein näherungsweise linearer Verlauf mit einer Steigung von 0.5 V/eV . Ab $E_g > 1.3 \text{ eV}$ wird ein hiervon abweichendes Verhalten beobachtet. Für Solarzellen auf der Basis von CuInS_2 ($E_g = 1.52 \text{ eV}$) oder CuGaSe_2 ($E_g = 1.68 \text{ eV}$) sollten aus der linearen Extrapolation des Verhaltens im Bereich geringerer Bandlücken Leerlaufspannungen von etwa 1.0 V und 1.2 V erreicht werden; die bislang besten Dünnschicht solarzellen zeigen dagegen nur Spannungen von 728 mV [82] und 870 mV [8] und infolgedessen vergleichsweise geringe Wirkungsgrade von 12.5% (CuInS_2 [82]) und 9.3% (CuGaSe_2 [8]).

Tab. 2.8: Kenndaten der CuGaSe_2 -Solarzellen mit den zur Zeit höchsten Wirkungsgraden (active area). A: Zellfläche, V_{OC} : Leerlaufspannung, j_{SC} : Kurzschlußstrom, FF: Füllfaktor, η : Wirkungsgrad.

Material	A [cm^2]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm^2]	FF [%]	η [%]	Ref.
Einkristall	0.051	946	15.5	66.5	9.7	[9]
Dünnschicht	0.471	870	14.8	67.3	9.3	[8]

Als eine mögliche Ursache wird in der Literatur der folgende Zusammenhang diskutiert [5]: Mit dem Anstieg der Bandlücke des Absorbers ist eine Änderung der Bandanpassung an der CdS/Absorber-Heterogrenzfläche verbunden. Während im Falle des CuInSe_2 eine Leitungsbanddiskontinuität mit positivem Vorzeichen beobachtet wird ($\Delta E_L > 0$, sogenannte Typ-I-Bandanpassung), kommt es mit steigendem Ga-Gehalt im Absorber zu einer Umkehr des Vorzeichens von ΔE_L (Abb. 2.9). Der CdS/ CuGaSe_2 -Heteroübergang zeigt im Verlauf der Leitungsbandkante einen Offset mit negativem Vorzeichen $\Delta E_L < 0$, also eine Bandanpassung vom Typ-II (Abb. 2.9, rechts); eine quantitative Diskussion der entsprechenden Ergebnisse aus der Photoelektronenspektroskopie folgt im Abschnitt 2.3.2.

Die Auswirkungen unterschiedlicher Leitungsbanddiskontinuitäten auf den Ladungs-

trägertransport in CdS/ CuInSe_2 -Heterosolarzellen wurde in verschiedenen Arbeiten [83,84] auf der Basis numerischer Simulationen untersucht. Unter der Annahme verschiedener effektiver Rekombinationsmechanismen wurden Strom-Spannungskennlinien von CdS/ CuInSe_2 -Solarzellen simuliert, wobei der Leitungsbandoffset im Bereich zwischen $-400 \text{ meV} < \Delta E_L < 400 \text{ meV}$ variiert wurde. Abb. 2.10 zeigt die Veränderung der Kenngrößen Kurzschlußstromdichte j_{SC} und Leerlaufspannung V_{OC} als Funktion der Diskontinuität im Leitungsband ΔE_L für die Fälle dominierender Rekombinationsprozesse an der Grenzfläche oder in der Raumladungszone nach Turner et al. [83]. Der Kurzschlußstrom ist nahezu unabhängig von ΔE_L . Die Leerlaufspannung dagegen sinkt für negative ΔE_L proportional zum Betrag des Offsets, wenn das Bauteil durch Rekombinationsprozesse an der

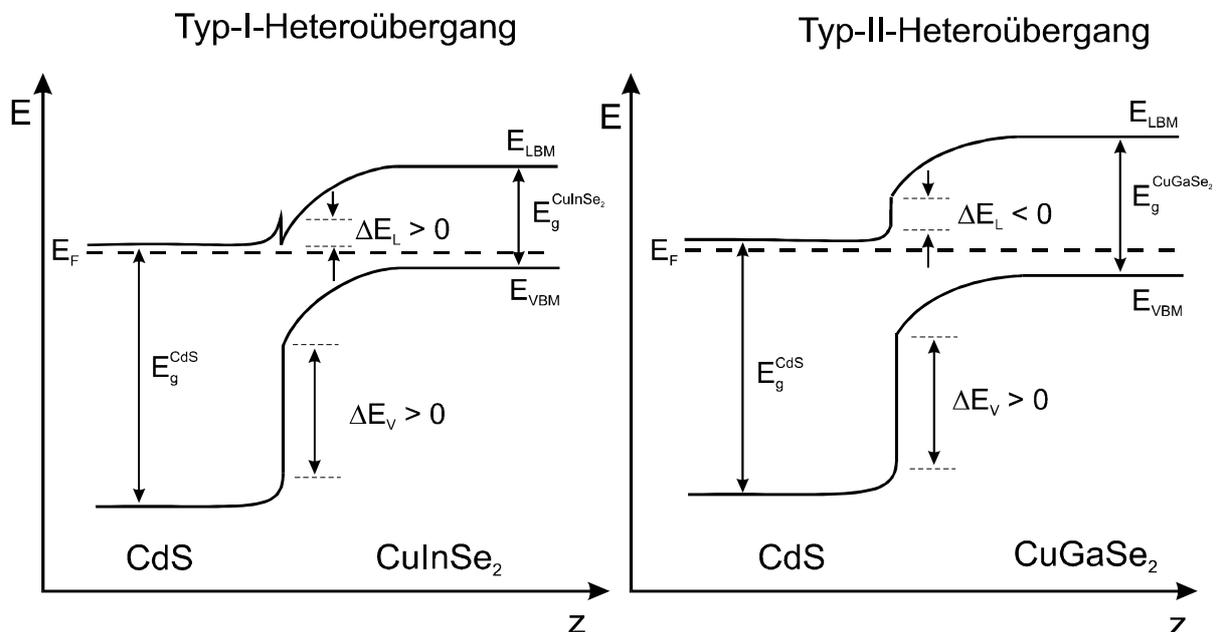


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Bandanpassung zwischen CdS und CuInSe_2 bzw. CuGaSe_2 im thermodynamischen Gleichgewicht (qualitativ, mit der in dieser Arbeit verwendeten Vorzeichenkonvention). Die Änderung der Bandlücke des Absorbers beeinflusst hauptsächlich die Lage der Leitungsbandkante E_{LBM} . Die Diskontinuität im Verlauf von E_{LBM} hat ein positives Vorzeichen für CdS/ CuInSe_2 (Typ-I-Heteroübergang) jedoch ein negatives Vorzeichen im Fall CdS/ CuGaSe_2 (Typ-II-Heteroübergang).

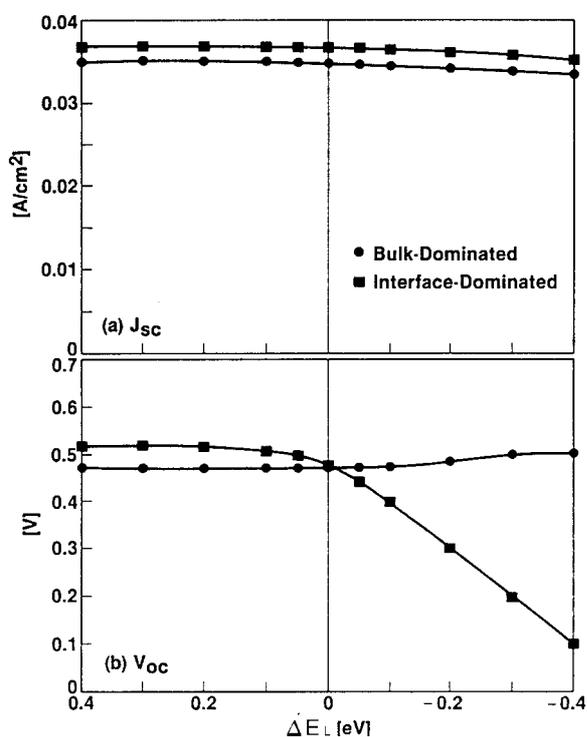


Abb. 2.10: Kurzschlußstromdichte j_{sc} und Leerlaufspannung V_{oc} in Abhängigkeit vom Leitungsbandoffset ΔE_L aus numerischen Simulationen nach Turner et al. [83].

Grenzfläche dominiert wird. In diesem Fall führt die effektiv um $|\Delta E_L|$ verringerte Bandverbiegung zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration in der Nähe der Grenzfläche und dadurch zu Ladungsträgerverlusten durch Kreuzrekombination [84]. Der Dunkelstrom erhöht sich, die Photospannung sinkt.

Die Variation des Leitungsbandoffsets in Richtung höherer Barrieren ($\Delta E_L > 0$) zeigt dagegen für beide Rekombinationsmodelle keinen signifikanten Einfluß auf V_{oc} und j_{sc} . Bis $\Delta E_L = 400$ meV wirkt sich die aufgrund der Diskontinuität vergrößerte Bandverbiegung günstig auf die Stromsammlung aus. Der Elektronentransport vom Absorber über die Grenzfläche wird durch die Barriere nicht unterdrückt [84]. Die hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche verliert an Bedeutung, da die Löcherkonzentration

an der Grenzfläche aufgrund des starken Feldes sehr gering ist. Die Stelle höchster Rekombination ($n = p$) verschiebt sich von der Grenzfläche weg in den Absorber hinein.

Die Modellierungen zeigen, daß Leerlaufspannungsverluste vermieden werden können, wenn der Absorber mit einem Material kombiniert wird, das an der Heterogrenzfläche einen positiven Leitungsbandoffset bewirkt.

2.3.2 Bandanpassungen an II-VI/I-III-VI₂-Heteroübergängen

Im Hinblick auf die Anwendung von Chalkopyritverbindungen in der Photovoltaik kommen als Heterokontaktmaterialien insbesondere Halbleiter mit großer Bandlücke in Frage, die in einem möglichst großen Wellenlängenbereich transparent sind, z. B. CdS, ZnSe, ZnS oder verschiedene Oxide [80]. Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt wurde, spielt die Bandanpassung an der Heterogrenzfläche eine besondere Rolle. Ihre Untersuchung erfolgt über Methoden der Oberflächenanalyse wie Röntgen- oder Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS; siehe Kapitel 7 und Literaturhinweise dort). Die meisten Arbeiten zu Banddiskontinuitäten wurden an II-VI/CuInSe₂-Heteroübergängen durchgeführt (z. B. [85-87]); im Falle des CuGaSe₂ sind bisher nur Daten zur Bandanpassung gegenüber CdS bekannt [88]. Aus den Untersuchungen an II-VI/CuInSe₂-Heterokontakten lassen sich jedoch Vorhersagen für die entsprechenden Systeme auf der Basis von CuGaSe₂ machen. Hierbei spielen zwei Gesichtspunkte eine wichtige Rolle:

- Kilday et al. [89] haben für das Mischkristallsystem $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) festgestellt, daß der Valenzbandoffset gegenüber einem Referenzsystem (Ge bzw. CdS) nahezu unabhängig vom Ga-Gehalt x ist. Theoretische Arbeiten von

Weil et al. [90] unterstützen diesen Befund. So wurden Banddiskontinuitäten zwischen CuAlSe_2 , CuGaSe_2 und CuInSe_2 untereinander berechnet, mit dem Ergebnis, daß sich der wesentliche Anteil der jeweiligen Bandlückendifferenz als Leitungsbandoffset bemerkbar macht. Die elektronischen Zustände des Gruppe-III-Elements tragen in erster Linie zum Aufbau des Leitungsbandes bei [90].

- Die Transitivitätsregel erlaubt dann eine Abschätzung der Bandanpassung zwischen einer II-VI-Verbindung, deren Valenzbanddiskontinuität bezüglich CuInSe_2 bekannt ist, und CuGaSe_2 . Transitivität bedeutet hierbei, daß sich - im Falle dreier Materialien A, B und C - aus der Bestimmung zweier Valenzbandoffsets ΔE_V zwischen A/B und B/C der dritte $\Delta E_V(A/C)$ aus

$$\Delta E_V(A/C) = \Delta E_V(A/B) + \Delta E_V(B/C) \quad (2.11)$$

berechnen läßt [91].

Tab. 2.9 faßt einige der bisher für II-VI/ CuInSe_2 -Heterostrukturen sowie für CdS/CuInS_2 und CdS/CuGaSe_2 experimentell bestimmten Valenzbandoffsets zusammen. Die Diskontinuität im Leitungsband wurde aus den Bandlückenenergien der beteiligten Materialien berechnet. Zum Vergleich sind

Ergebnisse aus Berechnungen nach Zhang et al. [49] angegeben. Unter Berücksichtigung der beiden oben genannten Gesichtspunkte lassen sich für CdS/CuGaSe_2 -Heterostrukturen die folgenden Schlüsse ziehen: Bei vergleichbarem Valenzbandoffset wie im Fall der CdS/CuInSe_2 -Grenzfläche von etwa 1.0 eV wäre ein Leitungsbandoffset von $\Delta E_L = -0.26$ eV zu erwarten. Diese Abschätzung wird durch die für CdS/CuGaSe_2 vorhandenen experimentellen Ergebnisse bestätigt; Nadenau et al. [88] und Klein et al. [96] ermittelten einen Valenzbandoffset von $\Delta E_V = 0.9$ eV, woraus sich eine Typ-II-Anpassung mit negativem Leitungsbandoffset von etwa $\Delta E_L = -0.2$ eV ergibt. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 qualitativ diskutiert, liegt somit im System CdS/CuGaSe_2 die Leitungsbandkante des Absorbers oberhalb der des CdS . Um dies zu vermeiden, ist eine Pufferschicht mit geringerem Valenzbandoffset oder höherer Bandlücke nötig, wie z. B. ZnSe . Als Abschätzung ergeben sich für das Paar ZnSe/CuGaSe_2 Diskontinuitäten von $\Delta E_V = 0.7$ eV (Annahme eines vergleichbaren Valenzbandoffsets wie im System ZnSe/CuInSe_2) und $\Delta E_L = 0.3$ eV und damit ein Typ-I-Heteroübergang.

Tab. 2.9: Experimentell ermittelte Valenzband- und resultierende Leitungsbanddiskontinuitäten im Vergleich zu Berechnungen nach Zhang et al. [49].

Heterogrenzfläche	$\Delta E_V / \Delta E_L$ [eV]				
	CdS/CuInSe_2	ZnSe/CuInSe_2	ZnS/CuInSe_2	CdS/CuInS_2	CdS/CuGaSe_2
Experiment: Einkristall	0.8/0.7 [85]	0.7/0.93 [86]		0.6/0.3 [94]	0.9/-0.19 [96]
Dünnschicht	1.13/0.25 [87]	0.5/1.13 [93]	1.0/1.7 [87]	1.35/-0.45 [95]	0.9/-0.16 [88]
	1.0/0.38 [92]		1.4/1.26 [93]		
Theorie [49]	1.05/0.33	0.7/0.93	1.23/1.47	0.77/0.12	1.01/-0.27

Tab. 2.10: Theoretische Vorhersagen für Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten zwischen CuGaSe_2 und verschiedenen Puffermaterialien nach [49].

Puffer	CdS	ZnSe	ZnS
E_g [eV]	2.42	2.67	3.74
ΔE_V [eV]	1.01	0.66	1.19
ΔE_L [eV]	-0.27	0.33	0.87

Tab. 2.10 enthält berechnete Leitungs- und Valenzbanddiskontinuitäten verschiedener II-VI/ CuGaSe_2 -Heterostrukturen nach [49]. Diese Resultate stützen die Vorhersage, daß im Gegensatz zum Fall CdS/CuGaSe_2 die Puffermaterialien mit größeren Bandlücken ZnSe und ZnS Typ-I-Heteroübergänge zur Folge haben sollten. Für diese Materialkombinationen steht jedoch die experimentelle Überprüfung noch aus und ist, was ZnSe betrifft, ein Ziel dieser Arbeit und wird in Kapitel 7 beschrieben.